

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-262817

(43)公開日 平成5年(1993)10月12日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/642	M F G	9053-4 J		
255/02	M Q C	7142-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 17 頁)

(21)出願番号 特願平4-62318

(22)出願日 平成4年(1992)3月18日

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 町田 修司

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72)発明者 谷 徳行

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72)発明者 田崎 稔典

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74)代理人 弁理士 大谷 保

(54)【発明の名称】 オレフィン系グラフト共重合体の製造方法及びオレフィン系グラフト共重合体

(57)【要約】

【目的】 立体規則性、共重合反応性、共重合組成を容易に制御して、各種構造のオレフィン系グラフト共重合体を提供すること。

【構成】 オレフィン系単量体と炭素-炭素重合性二重結合を2個以上有する単量体とを触媒の存在下重合させて共重合体を得たのち、これへ触媒の存在下オレフィン系単量体を重合させてグラフト共重合体を製造するに当り、該触媒として、(A)遷移金属化合物と、(B)有機金属化合物、アルミノキサン、ハロゲン含有有機金属化合物及び遷移金属化合物と反応してイオン性錯体を形成しうる化合物の中から選ばれた少なくとも一種との組合せを用いて、オレフィン系グラフト共重合体を製造する方法、及びオレフィン系単量体と炭素-炭素重合性二重結合を2個以上有する単量体との共重合体にオレフィン系単量体をグラフトさせてなるオレフィン系グラフト共重合体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一種のオレフィン系単量体と炭素-炭素重合性二重結合を2個以上有する単量体とを触媒の存在下重合させて共重合体を得たのち、この共重合体へ触媒の存在下少なくとも一種のオレフィン系単量体を重合させてグラフト共重合体を製造するに当り、前記触媒として、(A)遷移金属化合物と、(B)(イ)有機金属化合物、(ロ)アルミノキサン、(ハ)ハロゲン含有有機金属化合物及び(ニ)遷移金属化合物と反応してイオン性錯体を形成する化合物の中から選ばれた少なくとも一種との組合せを用いることを特徴とするオレフィン系グラフト共重合体の製造方法。

【請求項2】 炭素-炭素重合性二重結合を2個以上有する単量体が反応性の異なる二重結合を有するものである請求項1記載のオレフィン系グラフト共重合体の製造方法。

【請求項3】 少なくとも一種のオレフィン系単量体と炭素-炭素重合性二重結合を2個以上有する単量体との共重合体に、少なくとも一種のオレフィン系単量体をグラフトさせてなるオレフィン系グラフト共重合体。

【請求項4】 炭素-炭素重合性二重結合を2個以上有する単量体単位の含有量が10<sup>-4</sup>~20モル%である請求項3記載のオレフィン系グラフト共重合体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はオレフィン系グラフト共重合体の製造方法の改良及びオレフィン系グラフト共重合体に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、各種のオレフィン系グラフト共重合体を効率よく製造することができ、かつ立体規則性、共重合反応性、共重合組成の制御が容易なオレフィン系グラフト共重合体の製造方法、及び熱可塑性エラストマー、ポリオレフィン系相溶化剤、成形性や機械的、光学的、熱的性質を高度に改良したポリオレフィンなどとして有用なオレフィン系グラフト共重合体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、エチレンと反応性の異なる2官能性オレフィンである分岐1,4-ジエンとを共重合させて、1,1-置換オレフィンを側鎖に有する(すなわち、ペンダントオレフィンを有する)共重合体を製造する方法が知られている(特開昭56-30413号公報)。しかしながら、この方法によって得られたペンダントオレフィンは、分岐構造のために化学反応の制約を受けやすいという欠点を有しており、オレフィンなどのグラフト反応は極めて困難である。また、 $\alpha$ -オレフィンとジビニルベンゼンとを共重合させる方法が開示されている(特開平1-118510号公報、同1-123811号公報)。しかしながら、この方法においては、ジビニルベンゼンが反応性の同じ二重結合を有するために、 $\alpha$ -オレフィンとの共重合過程で架橋反応を併

発し不溶不融になりやすい上、該ジビニルベンゼンの共重合体への転化率が低く、かつジビニルベンゼンモノマーが共重合体中へ多量に残存するために、引きつづきグラフト反応を行う場合、モノマー除去が必要となるなどの欠点がある。

【0003】他方、通常のアニオン重合触媒やカチオン重合触媒を用いて $\alpha$ -アリルースチレンを単重合させる場合、触媒種によっては構造選択性が発現することが報告されている〔「高分子化学」第29巻、第328ページ又は693ページ(1972年)〕。しかしながら、これらの触媒系ではオレフィン共重合体を製造することは困難である。さらに、上記と同様の共重合体が開示されているが(特開昭62-95303号公報)、このものは高压法ラジカル重合によって得られるため、長鎖分岐ポリエチレン共重合体であって、低密度である。また、ラジカル重合においては、 $\omega$ -アルケニル部の重合性は極めて低く、通常スチレン単位のみがエチレンとの共重合に関与するため、さらに高压を必要とすることから、製造効率に問題がある。

【0004】一般的に行われているラジカル重合によるポリオレフィンへのグラフト共重合は、ポリオレフィンを溶媒に分散又は溶解し、これにラジカル重合性モノマーをラジカル開始剤の存在下に反応させる方法が用いられている。しかしながら、この方法はオレフィンのグラフト化に適用できず、製造効率も低い。また、環外に不飽和結合をもつ環状オレフィンを特定の触媒を用いることによって、環状オレフィンが重合に関与し、環外の不飽和結合が残存することが開示されている(特開平2-180910号公報)。しかしながら、該未反応ビニル基を用いた重合反応については言及されていない。

## 【0005】

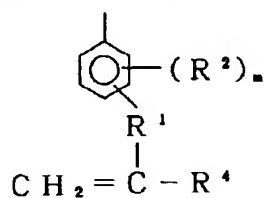
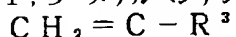
【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような事情のもとで、熱可塑性エラストマー、ポリオレフィン系相溶化剤、成形性や機械的、光学的、熱的性質を高度に改良したポリオレフィンなどとして有用な、少なくとも一種のオレフィン系単量体と炭素-炭素重合性二重結合を2個以上有する単量体との共重合体にオレフィン系単量体をグラフトさせてなるオレフィン系グラフト共重合体を効率よく提供することを目的としてなされたものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記目的を達成するために、鋭意研究を重ねた結果、特定の触媒の存在下に少なくとも一種のオレフィン系単量体と炭素-炭素重合性二重結合を2個以上有する単量体とを重合させて得られた共重合体に、特定の触媒の存在下に少なくとも一種のオレフィン系単量体を重合させることにより、所望のオレフィン系グラフト共重合体が容易に得られることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

【0007】すなわち、本発明は、少なくとも一種のオレフィン系単量体と炭素-炭素重合性二重結合を2個以上有する単量体とを触媒の存在下重合させて共重合体を得たのち、この共重合体へ触媒の存在下少なくとも一種のオレフィン系単量体を重合させてグラフト共重合体を製造するに当たり、前記触媒として、(A)遷移金属化合物と、(B)(イ)有機金属化合物、(ロ)アルミノキサン、(ハ)ハロゲン含有有機金属化合物及び(ニ)遷移金属化合物と反応してイオン性錯体を形成する化合物の中から選ばれた少なくとも一種を用いることを特徴とするオレフィン系グラフト共重合体の製造方法、及び少なくとも一種のオレフィン系単量体と炭素-炭素重合性二重結合を2個以上有する単量体との共重合体に少なくとも一種のオレフィン系単量体をグラフトさせてなるオレフィン系グラフト共重合体を提供するものである。

【0008】本発明においては、まず少なくとも一種のオレフィン系単量体と炭素-炭素重合性二重結合を2個以上有する単量体とを、触媒の存在下共重合させる。該オレフィン系単量体としては、例えば、エチレン、 $\alpha$ -オレフィン、ハロゲン置換 $\alpha$ -オレフィン、環状オレフィンなどが挙げられる。 $\alpha$ -オレフィンとしては、通常炭素数3~20のもの、例えばプロピレン；ブテン-1；ヘキセン-1；オクテン-1；デセン-1；ヘプテン-1；ペンテン-1；ノネン-1；4-フェニルブテン-1；6-フェニルヘキセン-1；3-メチルブテン-1；4-メチルペンテン-1；3-メチルペンテン-\*



【0011】で表わされる $\alpha$ -オレフィン残基とスチレン残基とが一分子中に存在する単量体。ここで、上記一般式(1)中の $R^1$ は1~20の二価の炭化水素基、例えば炭素数1~20のアルキレン基、炭素数6~20のアリーレン基、炭素数7~20のアルキルアリーレン基又はアリールアルキレン基などを示す。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンテニレン基、ヘキシレン基、フェニレン基あるいはトリレン基などである。また、 $R^2$ は、ハロゲン原子(例えば塩素、臭素、フッ素、ヨウ素)又は炭素数1~8の一価の炭化水素基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基などのアルキル基に代表される飽和炭化水素基あるいはビニル基などの不飽和炭化水素基)であり、 $m$ は0又は1~4の整数である。そして、 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子(例えば塩素、臭素、フッ素、ヨウ素)又は炭素数1~8の一価の炭化水素基(例えばメチル基、エチル基、 $\beta$ ※50

\* 1; 3 メチルヘキセン 1; 4 メチルヘキセン 1; 5 メチルヘキセン 1; 3, 3 ジメチルペンテン-1; 3, 4-ジメチルペンテン-1; 4, 4-ジメチルペンテン-1; ビニルシクロヘキサン; ビニルシクロヘキセンなどが挙げられ、ハロゲン置換 $\alpha$ -オレフィンとしては、通常炭素数2~20のもの、例えばヘキサフルオロプロペン; テトラフルオロエチレン; 2-フルオロプロペン; フルオロエチレン; 1, 1-ジフルオロエチレン; 3-フルオロプロペン; トリフルオロエチレン; 3, 4-ジクロロブテン-1などが挙げられる。また、環状オレフィンとしては、通常炭素数3~20のもの、例えばノルボルネン; 5-メチルノルボルネン; 5-エチルノルボルネン; 5, 6-ジメチルノルボルネン; 1-メチルノルボルネン; 7-メチルノルボルネン; シクロペンテン; シクロヘキセン; 5, 6-ジメチルノルボルネン; 5, 5, 6-トリメチルノルボルネン; 5-アロピルノルボルネン; 5-フェニルノルボルネン; 5-ベンジルノルボルネンなどが挙げられる。

【0009】本発明においては、該オレフィン系単量体は一種用いてもよいし、二種以上を組合せて用いてもよい。一方、炭素-炭素重合成二重結合を2個以上有する単量体については特に制限はないが、例えば次の(1)～(4)に示す単量体が好ましく挙げられる。

### (1) 一般式

【0010】

【化.1】

• • • (1)

※ロピル基，ブチル基，ベンチル基などのアルキル基に代表される飽和炭化水素基である。

【0012】上記一般式（I）で表わされるビニルスチレン系化合物の具体例としては、p-（2-プロピニル）スチレン、m-（2-プロピニル）スチレン、p-（3-ブテニル）スチレン、m-（3-ブテニル）スチレン、o-（3-ブテニル）スチレン、p-（4-ペンテニル）スチレン、m-（4-ペンテニル）スチレン、o-（4-ペンテニル）スチレン、p-（7-オクテニル）スチレン、p-（2-メチル-3-ブテニル）スチレン、p-（1-メチル-3-ブテニル）スチレン、p-（3-メチル-3-ブテニル）スチレン、p-（2-エチル-3-ブテニル）スチレン、p-（2-エチル-4-ペンテニル）スチレン、m-（2-メチル-3-ブテニル）スチレン、o-（2-メチル-3-ブテニル）スチレン、4-ビニル-4'-（3-ブテニル）ビフェニル、4-ビニル-4'-（4-ペンテニル）ビフェニル。

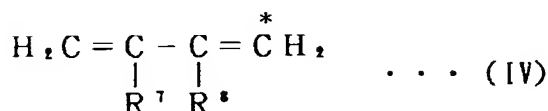
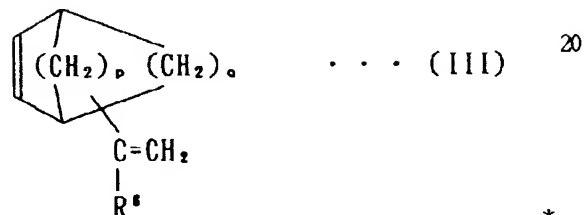
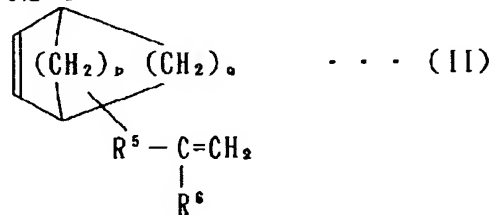
5

ル、4 ビニル 3' (3 ブテンル) ビフェニル、  
4 ビニル 2' (4 ペンテンル) ビフェニル、4  
-ビニル-4-(2-メチル-3-ブテンル) ビフェニ  
ル、m-(3-ブテンル)- $\alpha$ -メチルスチレン、o-  
(3-ブテンル)- $\alpha$ -メチルスチレン、p-3-ブテ  
ニル)- $\alpha$ -メチルスチレンなどが挙げられる。上記一  
般式(1)の他にも、スチレン残基と $\alpha$ -オレフィン残  
基が一分子中に存在する単位であれば特に制限はない。

【0013】(2)一般式

【0014】

【化2】



【0018】〔式中、R<sup>7</sup> 及びR<sup>8</sup> は、いずれか一方が  
末端オレフィン残基で、残りが水素原子、ハロゲン原  
子、炭素数1~20の炭化水素基又は末端オレフィン残  
基である。〕で表わされるオレフィン残基とジエン残基  
が一分子中に存在する単量体。上記一般式(IV)で表わ  
される単量体としては特に制限はないが、具体例とし  
て、2-(2-プロペニル)ブタジエン、2-(3-ブ  
テンル)ブタジエン、2-(7-オクテニル)ブタジエ  
ン、2-(3-ブテンル)-3-メチルブタジエン、2-  
(2-メチル-3-ブテンル)ブタジエン、2-(2-  
-エチル-4-ペンテンル)ブタジエンなどのブタジエ  
ン、イソプレン、クロロプレン骨格を有する誘導体が挙

6

\*【0015】〔式中、p及びqは0又は1以上の整数で  
あるが、p及びqが共に0であることはなく、R<sup>5</sup> は炭  
素数1~20の炭化水素基、R<sup>6</sup> は水素原子又は炭素数  
1~20の炭化水素基である〕で表わされる $\alpha$ -オレフ  
イン残基と環状オレフィン残基とが一分子中に存在する  
単量体。上記一般式(II)、(III)で表わされる単量体  
の具体例としては2-ビニルノルボルネン、2-(3-  
ブテンル)ノルボルネン、2-(7-オクテニル)ノル  
ボルネン、3-(2-プロペニル)シクロヘキサン、3-  
-(3-ブテンル)シクロヘキサン、4-ビニルシクロ  
ヘキサン、4-(3-ブテンル)シクロヘキサンなどが  
挙げられる。上記一般式(II)、(III)で表わされる単  
量体の他にも、 $\alpha$ -オレフィン残基と環状オレフィン残  
基とが同一分子中に存在する単量体であれば特に制限は  
ない。

【0016】(3)一般式

【0017】

【化3】

※げられる。また、上記以外に、3-ブテンルシクロペン  
タジエン、5-ヘキセニルシクロペンタジエン、3-ブ  
テンルジシクロペンタジエンなどの環状ジエンや複環状  
ジエン誘導体なども用いることができる。

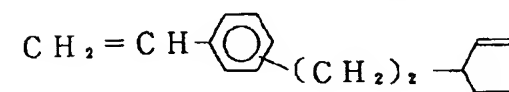
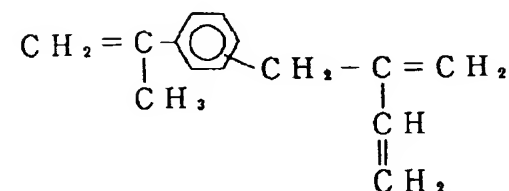
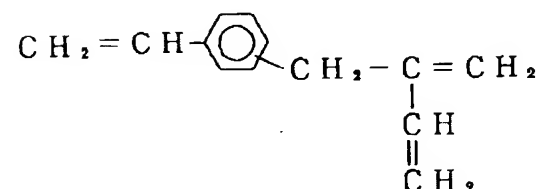
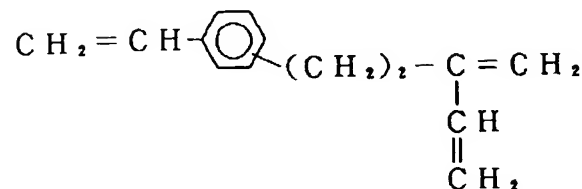
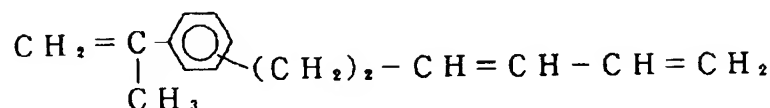
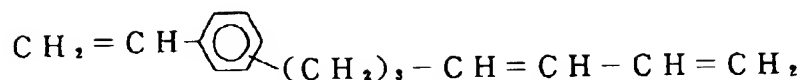
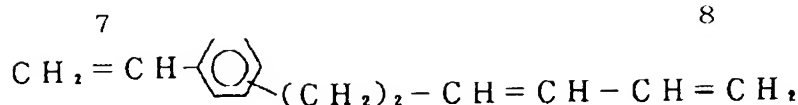
【0019】(4)一分子中に、ジエン残基とスチレン  
残基とが存在する単量体。

このような単量体については、一分子中に、共役ジエン  
残基とスチレン残基とが存在するものであればよく、特  
に制限されず、例えば式

【0020】

【化4】

※40



【0021】で表わされる単量体などが挙げられる。本発明においては、上記の炭素-炭素重性二重結合を2個以上有する単量体は、一種用いてもよいし、二種以上を組合せて用いてもよい。本発明においては、上記オレフィン系単量体と炭素-炭素重性二重結合を2個以上有する単量体とを共重合させる際、及び得られる共重合体にオレフィン系単量体をグラフトさせる際に触媒として該(A)成分と(B)成分との組合せが用いられる。

【0022】該(A)成分の遷移金属化合物としては、一般式



で表わされる遷移金属化合物の中から選ばれた少なくとも一種が用いられる。一般式(V)中の $\text{M}^1$ はIVB族の金属、例えばチタン、ジルコニウム、ハフニウム、V、VI族の金属、例えばバナジウム、ニオブ、タンタル又はクロムを示す。 $\text{R}^9$ は、水素原子、酸素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20の\*

アルコキシ基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基、炭素数1~20のアシルオキシ基、アリル基、置換アリル基、アセチルアセトナート基、置換アセチルアセトナート基、ケイ素原子を含む置換基、あるいはカルボニル、酸素分子、窒素分子、ルイス塩基、鎖状不飽和炭化水素又は環状不飽和炭化水素などの配位子、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、テトラヒドロインデニル基、置換テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基又は置換フルオレニル基を示し、 $n$ が2以上のとき、複数の $\text{R}^9$ は、それぞれ同一であっても、異なってもよい。ただし、 $n$ は、 $\text{M}^1$ の原子価を示すが、これ以上であってもよく、通常2~5の整数である。

【0023】該遷移金属化合物の中では、 $\text{M}^1$ がチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウムあるいはクロムであるものが好適である。上記一般式(V)の $\text{R}^9$

で示されるもののうち、ハロゲン原子の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子；炭素数1~20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基など、炭素数1~20のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基など、；炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基など、炭素数1~20のアシルオキシ基としては、ヘパタデシルカルボニルオキシ基など、；ケイ素原子を含む置換基としては、トリメチルシリル基、(トリメチルシリル)メチル基など、ルイス塩基としては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、エチルベンゾエートなどのエステル類、ベンゾニトリル等のニトリル類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン；N、N-ジメチルアニリン、ピリジン；2, 2'-ビピリジン、フェナントリンなどのアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類など、鎖状不飽和炭化水素としては、エチレン、ブタジエン、1-ペンテン、イソプレン、ペンタジエン、1-ヘキセン及びこれらの誘導体など、環状不飽和炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサトリエン、シクロオクタジエン、シクロオクタトリエン、シクロオクタテトラエン及びこれらの誘導体などが挙げられる。共有結合による架橋としては、例えば、メチレン架橋、ジメチルメチレン架橋、エチレン架橋、ジメチルシリレン架橋、ジメチルスタニレン架橋

【0024】置換シクロペンタジエニル基としては、例えば、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、イソプロピルシクロペンタジエニル基、1, 2-ジメチルシクロペンタジエニル基、1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル基、1, 2, 3-トリメチルシクロペンタジエニル基、1, 2, 4-トリメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシリルシクロペンタジエニル基などが挙げられる。また、R<sup>9</sup>の配位子は、配位子間で共有結合によって架橋体を形成してもよい。共有結合による架橋としては、例えばメチレン架橋、ジメチルメチレン架橋、ジメチルシリレン架橋、ジメチルゲルミレン架橋、ジメチルスタニレン架橋などが挙げられる。

【0025】上記一般式(V)で表わされる遷移金属化合物のうち、M<sup>1</sup>がチタンであるチタニウム化合物の具体例としては、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ*n*-ブトキシチタン、テトライソプロ

キシチタン、四塩化チタン、三塩化チタン、二塩化チタン、水素化チタン、シクロペンタジエニルトリメチルチタン、シクロペンタジエニルトリエチルチタン、シクロペンタジエニルトリプロピルチタン、シクロペンタジエニルトリブチルチタン、メチルシクロペンタジエニルトリメチルチタン、1, 2-ジメチルシクロペンタジエニルトリメチルチタン、ペンタメチルシクロペンタジエニルトリメチルチタン、ペンタメチルシクロペンタジエニルトリエチルチタン、ペンタメチルシクロペンタジエニルトリプロピルチタン、ペンタメチルシクロペンタジエニルトリブチルチタン、シクロペンタジエニルメチルチタンジクロリド、シクロペンタジエニルエチルチタンジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルメチルチタンジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルエチルチタンジクロリド、シクロペンタジエニルジメチルチタンモノクロリド；シクロペンタジエニルジエチルチタンモノクロリド、シクロペンタジエニルチタントリメトキシド、シクロペンタジエニルチタントリエトキシド、シクロペンタジエニルチタントリプロポキシド、シクロペンタジエニルチタントリフェノキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリメトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリエトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリプロポキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリブトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリフェノキシド、シクロペンタジエニルチタントリクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロリド、シクロペンタジエニルジメトキシチタンクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルメトキシチタンジクロリド、シクロペンタジエニルトリベンジルチタン、ペンタメチルシクロペンタジエニルメチルジエトキシチタン、インデニルチタントリクロリド、インデニルチタントリメトキシド、インデニルチタントリエトキシド、インデニルトリメチルチタン、インデニルトリベンジルチタンなどが挙げられる。

【0026】また、一般式(V)で表わされる遷移金属化合物のうち、M<sup>1</sup>がジルコニウムであるジルコニウム化合物の具体例としては、ジシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、テトラブトキシジルコニウム、四塩化ジルコニウム、テトラフェニルジルコニウム、シクロペンタジエニルジルコニウムトリメトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリメトキシド、シクロペンタジエニルトリベンジルジルコニウム、ペンタメチルシクロペンタジエニルトリベンジルジルコニウム、ビスインデニルジルコニウムジクロリド、ジルコニウムジベンジルジクロリド、ジルコニウムテトラベンジル、トリブトキシジルコニウムクロリド、トリイソプロポキシジルコニウムクロリド、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリフェニルジルコニウム

ム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリクロロ  
 ジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリメチル  
 ジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリフェニル  
 ジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリクロロ  
 ジルコニウム、(シクロペンタジエニル)ジメチル(メ  
 トキシ)ジルコニウム、(メチルシクロペンタジエ  
 ニル)トリメチルジルコニウム、(メチルシクロペン  
 タジエニル)トリフェニルジルコニウム、(メチルシ  
 クロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、(メチ  
 ルシクロペンタジエニル)ジメチル(メトキシ)ジルコ  
 ニウム、(ジメチルシクロペンタジエニル)トリクロロ  
 ジルコニウム、(トリメチルシクロペンタジエニル)ト  
 リクロロジルコニウム、(トリメチルシリルシクロペン  
 タジエニル)トリメチルジルコニウム、(テトラメチル  
 シクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、ビス  
 (シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス  
 (シクロペンタジエニル)ジフェニルジルコニウム、ビ  
 ス(シクロペンタジエニル)ジエチルジルコニウム、ビ  
 ス(シクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、  
 20 ビス(シクロペンタジエニル)ジメトキシジルコニウ  
 ム、ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウ  
 ム、ビス(シクロペンタジエニル)ジヒドリドジルコ  
 ニウム、ビス(シクロペンタジエニル)モノクロロモノ  
 ヒドリドジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエ  
 ニル)ジメチルジルコニウム、ビス(メチルシクロペン  
 タジエニル)ジクロロジルコニウム、ビス(メチルシク  
 ロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(ペン  
 タメチルシクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウ  
 ム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジクロ  
 30 ロジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエ  
 ニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシ  
 クロペンタジエニル)クロロメチルジルコニウム、ビス  
 (ペンタメチルシクロペンタジエニル)ヒドリドメチル  
 ジルコニウム、(シクロペンタジエニル)(ペンタメチ  
 ルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、エチ  
 レンビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレ  
 ンビス(テトラヒドロインデニル)ジメチルジルコニウ  
 ム、エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジクロロ  
 ジルコニウム、ジメチルシリレンビス(シクロペンタジ  
 40 エニル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス  
 (シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、イソ  
 プロピル(シクロペンタジエニル)(9-フルオレニ  
 ル)ジメチルジルコニウム、イソプロピル(シクロペン  
 タジエニル)(9-フルオレニル)ジクロロジルコニウ  
 ム、〔フェニル(メチル)メチレン〕(9-フルオレニ  
 ル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、  
 ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(9-フル  
 オレニル)ジメチルジルコニウム、エチリデン(9-フル  
 オレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジル

コニウム、シクロヘキシル(9-フルオレニル)(シク  
 ロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、シクロペン  
 シル(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジ  
 メチルジルコニウム、シクロブチル(9-フルオレニ  
 ル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、  
 ジメチルシリレン(9-フルオレニル)(シクロペンタ  
 ジエニル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンビ  
 ス(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジ  
 クロロジルコニウム、ジメチルシリレンビス(2, 3,  
 5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジメチルジルコ  
 ニウムなどが挙げられる。

【0027】同様に、M<sup>1</sup> がハフニウムであるハフニウ  
 ム化合物の具体例としては、シクロペンタジエニルハフ  
 ニウムトリメトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエ  
 ニルハフニウムトリメトキシド、シクロペンタジエニル  
 トリベンジルハフニウム、ペンタメチルシクロペンタジ  
 エニルトリベンジルハフニウム、ビスインデニルハフニ  
 ウムジクロリド、ハフニウムジベンジルクロリド、ハフ  
 ニウムテトラベンジル、トリブトキシハフニウムクロリ  
 ド、トリイソプロポキシハフニウムクロリド、四塩化ハ  
 フニウム、ジシクロペンタジエニルハフニウムジクロリ  
 ド、テトラエトキシハフニウムなどが挙げられる。バナ  
 ジウム化合物の具体例としては、バナジウムトリクロリ  
 ド、バナジルトリクロリド、バナジウムトリアセチルア  
 セトナート、バナジウムテトラクロリド、バナジウムト  
 リブトキシド、バナジルジクロリド、バナジルビスアセ  
 チルアセトナート、バナジルトリアセチルアセトナート  
 、ジベンゼンバナジウム、ジシクロペンタジエニルバ  
 ナジウム、ジシクロペンタジエニルバナジウムジクロリ  
 ド、シクロペンタジエニルバナジウムジクロリド、ジシ  
 クロペンタジエニルメチルバナジウムなどが挙げられ  
 る。

【0028】ニオブ化合物の具体例としては、五塩化ニ  
 オブ、テトラクロロメチルニオブ、ジクロロトリメチル  
 ニオブ、ジシクロペンタジエニルニオブジクロリド、ジ  
 シクロペンタジエニルニオブトリヒドリド、ペンタブ  
 トキシニオブなどが挙げられる。タンタル化合物の具体例  
 としては、五塩化タンタル、ジクロロトリメチルタンタ  
 ル、ジシクロペンタジエニルタンタルトリヒドリド、ペ  
 ンタブトキシニオブなどが、クロム化合物の具体例とし  
 ては、三塩化クロム、テトラブトキシクロム、テトラメ  
 チルクロム、ジシクロペンタジエニルクロム、ジベンゼ  
 ンクロムなどが挙げられる。

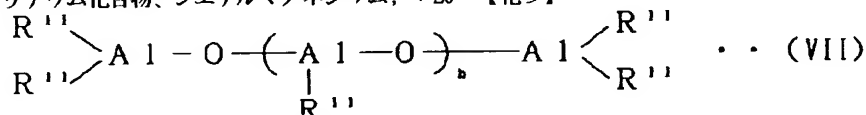
【0029】さらに、その他の遷移金属化合物として、  
 上記遷移金属化合物をマグネシウム化合物やケイ素化  
 合物などの担体に担持したものをを用いることができる。ま  
 た、上記遷移化合物を電子供与性化合物で変性したもの  
 も用いることができる。本発明においては触媒の(B)  
 成分として、(イ)有機金属化合物、(ロ)アルミノキ  
 50 サン、(ハ)ハロゲン含有有機金属化合物及び(ニ)遷

13

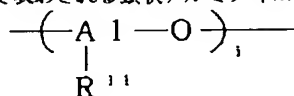
移金属化合物と反応してイオン性錯体を形成しうる化合物の中から選ばれた少なくとも一種が用いられる。上記(B)成分の触媒成分のうち、(イ)有機金属化合物としては、一般式



で表わされる化合物が用いられる。この一般式(VI)において、 $R^{10}$ は、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数3~20のシクロアルキル基、炭素数6~20のアリール基あるいは炭素数7~20のアラルキル基を示す。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、フェニル基などが挙げられる。そして、 $M^2$ はリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、ホウ素、ガリウム、ケイ素あるいはスズを示す。また、 $g$ は $M^2$ の原子価を表わす。  
【0030】一般式(VI)で表わされる化合物としては、様々なものがある。具体的には、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウムなどのアルキルリチウム化合物、ジエチルマグネシウム、\*20



【0033】〔式中、 $R^{11}$ は炭素数1~20のアルキル基、好ましくはメチル基を示し、 $h$ は0~50、好ましくは5~30の数を示す〕で表わされる鎖状アルミノキ※



【0035】〔式中、 $R^{11}$ は上記と同じであり、 $i$ は2~50、好ましくは5~30の数を示す〕で表わされる環状アルミノキサンなどがある。該有機アルミニウム化合物としては、一般式



〔式中、 $R^{12}$ は炭素数1~8のアルキル基である。〕で表わされる化合物が用いられる。具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウムなどが挙げられるが、これらの中でトリメチルアルミニウムが好適である。また、縮合剤としては、典型的なものとして水が挙げられるが、この他にトリアルキルアルミニウムが縮合反応する任意のもの、例えば硫酸銅5水塩、無機物や有機物への吸着水など、各種のものが挙げられる。

【0036】一般に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物と水との接触生成物は、上述の鎖状アルキルアルミノキサンや環状アルキルアルミノキサンとともに、未反応のトリアルキルアルミニウム、各★50

14

\*エチルブチルマグネシウム、ジノルマルブチルマグネシウムなどのアルキルマグネシウム化合物、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジプロピル亜鉛、ジブチル亜鉛などのジアルキル亜鉛化合物、トリメチルガリウム、トリエチルガリウム、トリプロピルガリウムなどのアルキルガリウム化合物、トリエチルホウ素、トリプロピルホウ素、トリブチルホウ素などのアルキルホウ素化合物、テトラエチルスズ、テトラプロピルスズ、テトラフェニルスズなどのアルキルスズ化合物などが挙げられる。また、 $M^2$ が、アルミニウムである場合の化合物としては、様々なものがある。具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*n*-ヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム化合物などが挙げられる。

【0031】また、(B)成分の触媒成分の中で(ロ)アルミノキサンは、有機アルミニウム化合物と縮合剤とを接触させることにより得られるものであって、一般式  
【0032】

【化5】

※サンや、一般式

【0034】

【化6】

... (VIII)

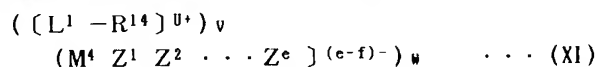
★種の縮合生成物の混合物、さらには、これらが複雑に会合した分子であり、これらはトリアルキルアルミニウムと縮合剤である水との接触条件によって様々な生成物となる。この際アルキルアルミニウム化合物と水との接触方法には特に限定はなく、公知の手法に準じて反応させればよい。例えば、①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、②重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、さらには③金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法などがある。なお、上記の水にはアンモニア、エチルアミンなどのアミン、硫化水素などの硫黄化合物、亜磷酸エステルなどの燐化合物などが20%程度まで含有されていてもよい。また、この反応は無溶媒下でも進行するが、溶媒中で行なうことが好ましく、好適な溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、デカン等の脂肪族炭化水素あるいはベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素を挙げることができる。

15

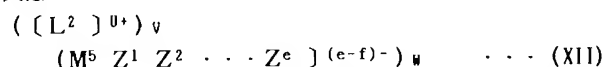
【0037】このアルミノキサン(例えばアルキルアルミノキサン)は、上記の接触反応後、含水化合物などを使用した場合には、固体残渣を分別し、母液を常圧下あるいは減圧下で30~200℃の温度、好ましくは40~150℃の温度で、20分~8時間、好ましくは30分~5時間の範囲で溶媒を留去しつつ熱処理したものが好ましい。この熱処理にあたっては、温度は各種の状況によって適宜定めればよいが、通常は、上記範囲で行う。一般に、30℃未満の温度では、効果が発現せず、また200℃を超えるとアルキルアルミノキサン自体の熱分解が起こり、いずれも好ましくない。そして、熱処理の処理条件により反応生成物は、無色の固体又は溶液状態で得られる。このようにして得られた生成物を、必要に応じて炭化水素溶媒で溶解あるいは希釈して触媒溶液として使用することができる。

【0038】このような触媒成分として用いる有機アルミニウム化合物と縮合剤との接触生成物であるアルミノキサン、特にアルキルアルミノキサンの好適な例は、プロトン核磁気共鳴スペクトルで観測されるアルミニウム-メチル基( $Al-CH_3$ )結合に基づくメチルプロトンシグナル領域における高磁場成分が50%以下のものである。つまり、上記の接触生成物を室温下、トルエン溶媒中でそのプロトン核磁気共鳴( $^1H-NMR$ )スペクトルを観測すると、「 $Al-CH_3$ 」に基づくメチルプロトンシグナルはテトラメチルシラン(TMS)基準において1.0~0.5ppmの範囲に見られる。TMSのプロトンシグナル(0ppm)が「 $Al-CH_3$ 」に基づくメチルプロトン観測領域にあるため、この「 $Al-CH_3$ 」に基づくメチルプロトンシグナルを、TMS基準におけるトルエンのメチルプロトンシグナル2.35ppmを基準に測定し高磁場成分(即ち、-0.1~0.5ppm)と他の磁場成分(即ち、1.0~0.1ppm)とに分けたときに、該高磁場成分が全体の50%以下、好ましくは45~5%のものが触媒成分として好適に使用できる。また、アルミノキサンとしては、アルミノキサンを水などの活性水素を持つ化合物で変性した一般の溶媒に不溶性の変性アルミノキサンであってもよい。

【0039】該(B)成分の触媒成分中で、(ハ)ハロゲン含有有機金属化合物としては、一般式



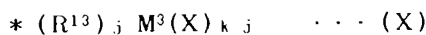
又は



(ただし、 $L^2$  は $M^6$ 、 $R^{15}R^{16}M^7$ 、 $R^{17}C$ 又は $R^{18}M^7$ である)

[式中、 $L^1$  はルイス塩基、 $M^4$  及び $M^5$  はそれぞれ周期律表のVB族、VIB族、VIIB族、VIIIB族、IB族、IIB族、IIIB族、IVA族及びV族から選ばれる元素、 $M^6$  及び $M^7$  はそれぞれ周期律表のIIIB族、IV族、V族、VI族、VII族、VIII族、IX族、X族、XI族、XII族から選ばれる元素、 $Z^1 \sim Z^e$  はそれぞれ水素原子、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリールオキ

16



で表わされる化合物が用いられる。この一般式(X)において、 $R^{13}$ は、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数3~20のシクロアルキル基、炭素数6~20のアリール基あるいは炭素数7~20のアラルキル基を示す。具体的には、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、フェニル基などが挙げられる。また、 $M^3$ は、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、ホウ素、ガリウム、ケイ素あるいはスズなどを示す。更に、Xは、ハロゲン原子すなわち塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などを示す。そして、 $k$ は、 $M^3$ の原子価であり、通常は2~5の実数であり、 $j$ は $0 < j < k$ の実数であって、種々の値を示す。一般式(X)で表わされる化合物としては、様々なものがある。具体的には、例えば、エチルクロロマグネシウム、エチルプロモマグネシウムなどのアルキルハロゲンマグネシウム化合物、ジエチルクロロガリウム、エチルジクロロガリウムなどのアルキルハロゲンガリウム化合物、ジエチルクロロホウ素などのアルキルハロゲン硼素化合物、トリブチルクロロスズ、トリフェニルクロロスズなどのアルキルハロゲノスズ化合物などが挙げられる。

【0040】また、 $M^3$ が、アルミニウムである場合の化合物としては、様々なものがある。具体的には、例えば、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジエチルアルミニウムモノプロミド、ジエチルアルミニウムモノアイオダイド、ジイソプロピルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、ジオクチルアルミニウムモノクロリドなどのジアルキルアルミニウムモノハライドあるいはメチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミド、ブチルアルミニウムセスキクロリドなどのアルキルアルミニウムセスキハライドなどが挙げられる。さらに、該(B)成分の触媒成分の中で、(ニ)遷移金属化合物と反応してイオン性錯体を形成しうる化合物については特に制限はないが、例えば、一般式

\* 40

17

シ基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、炭素数1~20のハロゲン置換炭化水素基、炭素数1~20のアシルオキシ基、有機メタロイド基又はハロゲン原子を示し、 $Z^1 \sim Z^6$  ははその2以上が互いに結合して環を形成していてもよい。 $R^{14}$  は水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示し、 $R^{15}$  及び $R^{16}$  はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、 $R^{17}$  は炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。 $R^{18}$  はテトラフェニルホルフィリン、フタロシアニンなどの大環状配位子を示す。 $f$  は $M^4$ 、 $M^5$  の原子価で1~7の整数、 $e$  は2~8の整数、 $u$  は $[L^1 - R^{14}]$ 、 $[L^2]$  のイオン価数で1~7の整数、 $v$  は1以上の整数、 $w = (v \times u) / (e - f)$  である]で表わされる化合物である。

【0041】ここで、上記 $L^1$  で示されるルイス塩基の具体例としては、アンモニウム、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、 $N$ -メチルアニリン、ジフェニルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ- $n$ -ブチルアミン、 $N$ 、 $N$ -ジメチルアニリン、メチルジフェニルアミン、ピリジン；2，2'-ビピリジン、 $p$ -ブプロモ- $N$ ， $N$ -ジメチルアニリン、 $p$ -ニトロ- $N$ ， $N$ -ジメチルアニリン、フェナントリンなどのアミン類、トリエチルフォスフィン、トリフェニルフォスフィン、ジフェニルフォスフィンなどのフォスフィン類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランジオキサンなどのエーテル類、ジエチルチオエーテル、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、エチルベンゾエート等のエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリルなど等のニトリル類などが挙げられる。

【0042】また、 $M^4$  及び $M^5$  の具体例としては、 $B$ 、 $Al$ 、 $Si$ 、 $P$ 、 $As$ 、 $Sb$ など、 $M^6$  の具体例としては、 $Li$ 、 $Na$ 、 $Ag$ 、 $Cu$ 、 $Br$ 、 $I$ 、 $I_3$  など、 $M^7$  の具体例としては、 $Mn$ 、 $Fe$ 、 $Co$ 、 $Ni$ 、 $Zn$ などが挙げられる。 $Z^1 \sim Z^6$  の具体例としては、例えば、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基；炭素数1~20のアルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、 $n$ -ブトキシ基、炭素数6~20のアリールオキシ基としてフェノキシ基、2，6-ジメチルフェノキシ基、ナフチルオキシ基、炭素数1~20のアルキル基としてメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $n$ -オクチル基、2-エチルヘキシル基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としてフェニル基、 $p$ -トリル基、ベンジル基、ペンタフルオロフェニル基、3，5-ジ(トリフルオロメチ

18

ル)フェニル基、4-ターシャリーブチルフェニル基、2，6-ジメチルフェニル基、3，5-ジメチルフェニル基、2，4-ジメチルフェニル基、2，3-ジメチルフェニル基、1，2-ジメチルフェニル基、炭素数1~20のハロゲン置換炭化水素基として $p$ -フルオロフェニル基、3，5-ジフルオロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、3，4，5-トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3，5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基、ハロゲン原子として $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ ；有機メタロイド基として五メチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシニル基、ジシクロヘキシルアンチモン基、ジフェニル硼素基が挙げられる。 $R^{14}$ 、 $R^{17}$  の具体例としては先に挙げたものと同様なものが挙げられる。 $R^{15}$  及び $R^{16}$  の置換シクロペンタジエニル基の具体例としては、メチルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基などのアルキル基で置換されたものが挙げられる。ここで、アルキル基は通常炭素数が1~6であり、置換されたアルキル基の数は1~4の整数で選ぶことができる。

【0043】上記一般式(XI)、(XII)の化合物の中では、 $M^4$ 、 $M^5$  が硼素であるものが好ましい。一般式(XI)、(XII)の化合物の中で、具体的には、下記のもの特に好適に使用できる。例えば、一般式(XI)の化合物としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリ( $n$ -ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチルトリ( $n$ -ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルトリ( $n$ -ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチルトリフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸メチルピリジニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム、テトラフェニル硼酸メチル(2-シアノピリジニウム)、テトラフェニル硼酸トリメチルスルホニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルメチルスルホニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリ( $n$ -ブチル)アンモニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルアンモニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラブチルアンモニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸[メチルトリ( $n$ -ブチル)アンモニウム]、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸[ベンジルトリ( $n$ -ブチル)アンモニウム]、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルジフェニルアンモニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルトリフェニルアンモニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルトリ

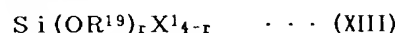
ル) 硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム, テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸アニリニウム, テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸メチルアニリニウム, テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ジメチルアニリニウム, テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリメチルアニリニウム, テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ジメチル (m-ニトロアニリニウム), テトラ (ペンタフルオロフェニルメチル) 硼酸ジメチル (p-ブロモアニリニウム), テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ピリジニウム, テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸 (p-シアノピリジニウム), テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸 (N-メチルピリジニウム), テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸 (N-ベンジルピリジニウム), テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸 (O-シアノ-N-メチルピリジニウム), テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸 (p-シアノ-N-メチルピリジニウム), テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸 (p-シアノ-N-ベンジルピリジニウム), テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリメチルスルホニウム, テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ベンジルジメチルスルホニウム, テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸テトラフェルホスホニウム, テトラ (3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル) 硼酸ジメチルアニリニウム, ヘキサフルオロ砒素酸トリエチルアンモニウムトウなどが挙げられる。

【0044】一方、一般式 (XII) の化合物としては、テトラフェニル硼酸フェロセニウム, テトラフェニル硼酸銀, テトラフェニル硼酸トリチル, テトラフェニル硼酸 (テトラフェニルボルフィリンマンガン), テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸フェロセニウム, テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸デカメチルフェロセニウム, テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸アセチルフェロセニウム, テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ホルミルフェロセニウム, テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸シアノフェロセニウム, テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸銀, テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリチル, テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸リチウム, テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸ナトリウム, テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸 (テトラフェニルボルフィリンマンガン), テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸 (テトラフェニルボルフィリン鉄クロライド), テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸 (テトラフェニルボルフィリン亜鉛), テトラフルオロ硼酸銀, ヘキサフルオロ砒素酸銀, ヘキサフルオロアンチモン酸銀などが挙げられる。そして、一般式 (XI), (XII) 以外の化合物としては、例えば、トリ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸, トリ [3, 5-ジ (トリフルオロメチル) フェニル] 硼酸, トリフェニル硼酸なども使用することができる。

【0045】本発明における触媒は、上記 (A) 成分と

(B) 成分との組合せからなるものであるが、所望に応じて、(C) 成分としてこれらに電子供与性化合物を組合せてもよい。この電子供与性化合物としては、例えばギ酸メチル, 酢酸メチル, 酢酸エチル, 酢酸ビニル, 酢酸プロピル, 酢酸オクチル, 酢酸シクロヘキシル, プロピオン酸エチル, 酪酸エチル, 酪酸エチル, 酪酸エチル, クロロ酢酸メチル, ジクロロ酢酸エチル, メタクリル酸メチル, クロトン酸エチル, ビバリン酸エチル, マレイン酸ジメチル, シクロヘキサカルボン酸エチル, 安息香酸メチル, 安息香酸エチル, 安息香酸プロピル, 安息香酸ブチル, 安息香酸オクチル, 安息香酸シクロヘキシル, 安息香酸フェニル, 安息香酸ベンジル, トルイル酸メチル, トルイル酸エチル, トルイル酸アミル, エチル安息香酸エチル, アニス酸メチル, アニス酸エチル, エトキシ安息香酸エチル, p-ブトキシ安息香酸エチル, o-クロロ安息香酸エチル, ナフトエ酸エチル, γ-ブチロラクトン, δ-バレロラクトン, クマリン, フタリド, 炭酸エチレン, フタル酸ジ-n-ブチル, フタル酸ジイソブチル, フタル酸ジヘプチル, フタル酸ジシクロヘキシルなどのエステル類を挙げることができるが、これらの中で特に安息香酸, p-メトキシ安息香酸 (アニス酸), p-エトキシ安息香酸, トルイル酸などの芳香族酸の炭素数 1~4 のアルキルエステルが好適である。

【0046】さらに、所望により、(D) 成分としてケイ素化合物を組合せてもよい。このケイ素化合物としては一般式



〔式中の  $\text{R}^{19}$  は炭化水素残基,  $\text{X}^{14}$  はハロゲン原子,  $r$  は 0 または 1~3 の整数である。〕で表わされるケイ素化合物を用いることができる。上記一般式 (XIII) における  $\text{R}^{19}$  は炭化水素残基であって、飽和基や不飽和基であってもよいし、直鎖状のものや分岐鎖を有するもの、あるいは環状のものであってもよく、さらにはイオウ、窒素、酸素、ケイ素、リンなどのヘテロ原子を有するものであってもよいが、好ましい炭化水素基としては、炭素数 1~10 のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基及びアラルキル基などを挙げることができる。また、該  $\text{R}^{19}$  が複数個存在する場合、それらは同一であってもよいし、たがいに異なってもよい。該  $\text{R}^{19}$  の具体例としてはメチル基, エチル基, n-プロピル基, イソプロピル基, n-ブチル基, sec-ブチル基, イソブチル基, ペンチル基, ヘキシル基, ヘプチル基, オクチル基, デシル基, アリル基, プテニル基, シクロペンチル基, シクロヘキシル基, シクロヘキセニル基, フェニル基, トリル基, ベンジル基, フェネチル基などが挙げられる。また前記一般式 (XIII) における  $\text{X}^{14}$  はフッ素原子, 塩素原子のハロゲン原子であるが、これらの中で塩素原子及び臭素原子が好ましく、特に塩素原子が好適である。このようなケイ素化合物の具体例としては、 $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{CH}_3$

21

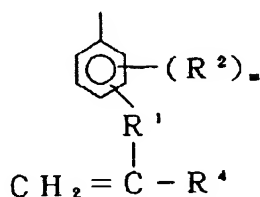
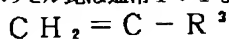
OSiCl<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>SiCl, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OSiCl<sub>3</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>SiCl, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OSiCl<sub>3</sub>, (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>3</sub>SiClなどを挙げることができるが、これらの中で特に四塩化ケイ素(SiCl<sub>4</sub>)が好ましい。

【0047】本発明における触媒は、前記(A)成分の遷移金属化合物と(B)成分の(イ)～(ニ)の化合物の中から選ばれた少なくとも一種と、所望により用いられる(C)成分の電子供与性化合物や(D)成分のケイ素化合物とを組合せることにより得られるが、この組合せとしては例えば次のものが挙げられる。

(1) (A)成分の遷移金属化合物と(B)(イ)成分の有機金属化合物との組合せ。この場合、該(A)成分と(B)(イ)成分とのモル比は、通常1:1ないし1:5000、好ましくは1:1ないし1:2000の範囲で選ばれる。

(2) (A)成分の遷移金属化合物と(B)(ハ)成分のハロゲン含有有機金属化合物との組合せ、又は(A)成分と(B)(ハ)成分及び(イ)成分の有機金属化合物との組合せ。この場合、該(A)成分と(B)(ハ)成分とのモル比又は(A)成分と(B)(ハ)成分及び(イ)成分とのモル比は、通常1:1ないし1:5000、好ましくは1:1ないし1:2000の範囲で選ばれる。

【0048】(3) (A)成分の遷移金属化合物と(B)(イ)成分の有機金属化合物と(C)成分の電子供与性化合物との組合せ、又は(A)成分と(B)(イ)成分及び(ハ)成分のハロゲン含有有機金属化合物と(C)成分との組合せ。この場合、(A)成分と(B)(イ)成分とのモル比又は(A)成分と(B)(イ)成分及び(ハ)成分とのモル比は通常1:1ないし\*



【0052】〔式中、R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>及びmは上記と同じである。〕で表わされる共重合性の異なる二重結合を有する単量体を用い、オレフィン系単量体と共重合させる場合、触媒として(A)成分と(B)(イ)成分との組合せを用いると、主にオレフィン部分が共重合に関与し、一方(A)成分と(B)(ハ)成分との組合せ、(A)成分と(B)(ロ)成分との組合せ又は(A)成分と(B)(ニ)成分との組合せを用いると、主にスチレン部位が共重合に関与する。また、環状オレフィン残基とα-オレフィン残基が一分子中に存在する二官能性単量体を用い、オレフィン系重合体と共重合さ

22

\*し1:5000、好ましくは1:1ないし1:2000の範囲で選ばれる。また、(B)(イ)成分と(C)成分とのモル比は、通常1:0.01ないし1:2、好ましくは1:0.1ないし1:1の範囲で選ばれる。

(4) (A)成分の遷移金属化合物と(B)(ロ)成分のアルミノキサンとの組合せ、又は(A)成分と(B)(ロ)成分及び(イ)成分の有機金属化合物との組合せ。この場合、(A)成分と(B)(ロ)成分とのモル比は、通常1:20ないし1:10000、好ましくは1:100ないし1:2000の範囲で選ばれる。また、(A)成分と(B)(イ)成分とのモル比は、通常1:0.1ないし1:2000の範囲で選ばれる。

【0049】(5) (A)成分の遷移金属化合物と(B)(ニ)成分の遷移金属化合物と反応してイオン性錯体を形成しうる化合物との組合せ、又は(A)成分と(B)(ニ)成分及び(イ)成分の有機金属化合物との組合せ。この場合、(A)成分と(B)(ニ)成分とのモル比は、通常1:0.01ないし1:100、好ましくは1:1ないし1:10の範囲で選ばれる。また、(A)成分と(B)(イ)成分とのモル比は、通常1:0.1ないし1:2000の範囲で選ばれる。本発明における触媒の使用量については、該(A)成分の遷移金属化合物とモノマーとのモル比が、通常1:10ないし1:10<sup>9</sup>、好ましくは1:10<sup>2</sup>ないし1:10<sup>7</sup>になるように選ばれる。

【0050】本発明においては、前記したような触媒の組合せや重合条件によって、炭素-炭素重合性二重結合を2個以上有する単量体の共重合選択性を制御することができる。例えば該炭素-炭素重合性二重結合を有する単量体として、一般式

【0051】

【化7】

40※せる場合、触媒として(A)成分と(B)(ロ)成分との組合せ又は(A)成分と(B)(ニ)成分との組合せを用いると、主に環状オレフィン残基が共重合に関与する。

【0053】さらに、所望により用いられる(C)成分の電子供与性化合物は、炭素-炭素重合性二重結合を2個以上有する単量体の共重合性に影響を及ぼすとともに、プロピレンの重合において、立体規則性を向上させる作用を有している。グラフト共重合体の製造においては、前述の特定の触媒の存在下に、第一段目の共重合で、オレフィンと共重合性の異なる二重結合を有する単

量体の一方を優先して反応する。その後、第二段目の共重合、すなわちグラフト共重合では、第一段目で生成した共重合体に含まれる共重合性の異なる二重結合を有する単量体の残基とオレフィンの共重合を促進するため、さらに触媒成分を添加することによって効率的にグラフト重合することができる。この際、グラフト重合反応性は、触媒以外にも、グラフト時の共重合モノマー種の変更、あるいはグラフト重合条件として、モノマー仕込み比やグラフト重合温度などを適宜選定することによって一層製造効率を高めることができる。本発明において

10 は、オレフィン系単量体と炭素-炭素重合性二重結合を2個以上有する単量体との共重合体及びこの共重合体にオレフィン系単量体をグラフトさせたグラフト共重合体の分子量の制御は、通常の方法、例えば水素、温度、モノマー濃度などによる方法で行うことができる。また、組成は通常の方法、例えばモノマー仕込み比を変える方法などにより制御することができる。さらに立体規則性としてアイソタクチック構造、シンジオタクチック構造及びアタクチック構造があるが、これらは触媒の種類を選択することにより制御することができる。

【0054】また、共重合方法については、一段目及び二段目のいずれにおいても、スラリー重合法、溶液重合法、バルク重合法、気相重合法などを用いることができるし、連続方式、非連続方式のいずれも採用することができる。重合温度は、通常-80~250℃、好ましくは20~200℃の範囲で選ばれ、重合時間は通常0.1分ないし20時間、好ましくは1分ないし10時間の範囲で選ばれる。重合溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなど脂肪族炭化水素などを用いることができる。

【0055】オレフィン系単量体と炭素-炭素重合性二重結合を2個以上有する単量体とのオレフィン系共重合体にグラフトさせるオレフィン系単量体としては、該共重合体の原料であるオレフィン系単量体の説明において例示したものの中から少なくとも一種を選び用いることができる。このグラフトさせるオレフィン系単量体は、該共重合体の原料として用いたものと同じであってもよいし、異なるものであってもよい。また、オレフィン系グラフト共重合体のメルトインデックスは、0.005~3000、好ましくは0.01~2000 g/10分の範囲にあるのが望ましく、また、沸騰キシレン不溶分は溶融成形が可能な範囲で含まれていてもよい。

【0056】このようにして、本発明のオレフィン系グラフト共重合体が得られるが、このものの構造としては、例えば、(1)長鎖分岐を有するポリエチレン、長鎖分岐を有するエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、長鎖分岐を有するポリプロピレンなどの長鎖分岐ポリオレ

フィン、(2)ポリエチレン又はエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を主鎖として、アイソタクチックポリプロピレンを側鎖とする共重合体や、ポリエチレン又はエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を主鎖として、環状ポリオレフィンを側鎖に有する共重合体などの異種ポリオレフィングラフト共重合体、(3)エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体やエチレン-環状オレフィン共重合体などで主鎖及び側鎖の共重合組成が異なるグラフト共重合体、さらには、(4)主鎖がアタクチックポリプロピレンで側鎖がアイソタクチックポリプロピレンやシンジオタクチックポリプロピレン、主鎖がアイソタクチックポリプロピレンで側鎖がアタクチックポリプロピレンやシンジオタクチックポリプロピレン、主鎖がシンジオタクチックポリプロピレンで、側鎖がアタクチックポリプロピレンやアイソタクチックポリプロピレンであるなど、主鎖及び側鎖で立体規則性の異なる共重合体などが挙げられる。

【0057】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

#### 実施例1

##### (1)触媒成分の調製

よく乾燥した500ミリリットル容の四つ口フラスコに、脱水精製したn-ヘプタン150ミリリットルを入れ、次いで、マグネシウムジエトキシド10.0g(88ミリモル)を導入し、攪拌しながらイソプロピルアルコール1.06g(17.5ミリモル)を加え、80℃に昇温して1時間処理した。次に、温度を室温まで下げて上澄液を抜き出し、n-ヘプタン150ミリリットルを加え攪拌、抜き出しを2回繰返して洗浄し、その後、n-ヘプタン150ミリリットル、安息香酸エチル2.63g(17.5ミリモル)及び四塩化チタン83g(440ミリモル)を導入して沸点まで昇温し、2時間反応させた。反応後、80℃に温度を下げ、静置して上澄液を抜き出し、新たにn-ヘプタン150ミリリットルを加え、攪拌、静置、液抜きを2回繰返して洗浄を行った。その後、再度、四塩化チタン83gを加え、沸点まで1時間反応を行い、静置後、液抜きし、さらにn-ヘプタンを加えて、攪拌、静置、液抜きを塩素イオンが検出されなくなるまで繰返して洗浄し、固体触媒成分を得た。得られた固体触媒成分中のTiを比色法により測定したところ、その担持量は48mg-Ti/g担体であった。

##### 【0058】(2)テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリn-ブチルアンモニウムの調製

プロモペンタフルオロベンゼン(152ミリモル)とブチルリチウム(152ミリモル)より調製したペンタフルオロフェニルリチウムを45ミリモルの三塩化硼素とヘキサン中で反応させて、トリ(ペンタフルオロフェニ

ル) 硼素を白色固体として得た。このトリ(ペンタフルオロフェニル) 硼素4.1ミリモルとペンタフルオロフェニルリチウム4.1ミリモルとを反応させることにより、リチウムテトラ(ペンタフルオロフェニル) 硼素を白色固体として単離した。次に、リチウムテトラ(ペンタフルオロフェニル) 硼素1.6ミリモルとトリ-n-ブチルアミン塩酸塩1.6ミリモルとを水中で反応させることにより、テトラ(ペンタフルオロフェニル) 硼素トリ-n-ブチルアンモニウムを、白色固体として12.8ミリモル得ることができた。

#### 【0059】(3) エチレン/オクテン-1/p-(3-ブテニル) スチレン共重合体の製造

1リットル容の耐圧ステンレス製オートクレーブに、トルエン400ミリリットル、オクテン-1 30g, p-(3-ブテニル) スチレン20ミリモル、トリイソブチルアルミニウム3ミリモル、上記(2)で調製した硼素化合物12マイクロモル、ジシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド( $Cp_2ZrCl_2$ )24マイクロモルを入れ、80℃に昇温したのち、エチレンを6kg/cm<sup>2</sup>Gで導入しつづけ、60分間重合を行った。重合終了後、脱圧したのち、トルエン200ミリリットルを追加し、ポリマーサンプル40ミリリットルをサンプリングした。

#### 【0060】(4) オレフィン系グラフト共重合体の製造

その後、さらにオクテン-1 15gを追加し、上記(1)で調製したチタン触媒成分15マイクロモルを追加し、95℃に昇温した。この際、有機アルミニウム成分は、上記(3)で用いたトリイソブチルアルミニウムをそのまま用いるために、新たに添加しなかった。水素を1.5kg/cm<sup>2</sup>G導入し、引きつづきエチレンを6kg/cm<sup>2</sup>G導入しつづけ20分間重合を行った。この間、重合温度は115℃まで上昇した。重合終了後、反応系を冷却脱圧し、ポリマーを回収した。共重合体収量は130gであった。サンプリングしたポリマー収量から求めた一段目と二段目の生成比は重量基準で45:55であった。このものの250℃でのメルトインデックス(MI, JIS K6760(250℃)に準じて測定)は8.5g/10分であり、また沸騰キシレン不溶分は0wt%であった。

【0061】また、赤外線吸収スペクトルより求めたp-(3-ブテニル) スチレン残基の含有量は1510cm<sup>-1</sup>の吸収度より0.8wt%であった。さらに、一段目、二段目の共重合体のGPC測定を実施したところ、一段目共重合体の重量平均分子量(Mw)は37600で、二段目共重合体のMwは95600であった。なお、GPC測定条件は次の通りである。

#### GPC測定条件

装置: ウォーターズ ALS/GPC 150C  
 カラム: TSK〔東ソー製〕HM+GMH6×2

温度: 135℃

溶媒: 1, 2, 4 トリクロロベンゼン(TCB)

流量: 1.0ml/min

図1に一段目及び二段目で生成した共重合体のそれぞれのGPC曲線を示す。二段目のGPC曲線において、一段目に相当する部分にショルダー又はピークが存在しないことからみて、グラフト共重合体が生成していることが判明した。

#### 【0062】実施例2

- 10 実施例1(3)に準じて、トルエン500ミリリットル、p-(3-ブテニル) スチレン5ミリモル、トリエチルアルミニウム(TEA)2ミリモルを加え、50℃まで昇温した。さらに、プロピレンで1.5kg/cm<sup>2</sup>Gで飽和したのち、エチレンを1.0kg/cm<sup>2</sup>G導入し、実施例1(1)で調製したチタン触媒成分0.015ミリモルを加え、エチレンで全圧を一定に保ちながら、8分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、未反応のエチレン、プロピレンを系外へ放出した。この際、ポリマーサンプル30ミリリットルを抜き出した。さらに、
- 20 未反応モノマーを完全に抜き出すために30分間にわたり窒素を導入しつづけた。その後、安息香酸メチル0.8ミリモルを加えた。この際、第一段目の共重合で用いた、チタン触媒成分、TEAの触媒成分はそのまま用いるため、新たに追加しなかった。さらに、70℃に昇温したのち、水素を0.2kg/cm<sup>2</sup>G導入し、さらにプロピレンを7kg/cm<sup>2</sup>G導入しつづけ、3時間グラフト共重合を行った。

- 【0063】重合終了後、反応系を冷却脱圧し、ポリマーを回収した。共重合体収量は83gであった。サンプリングしたポリマー収量から求めた一段目と二段目の生成比は、重量基準で41:59であった。このものの250℃でのMIは0.09g/10分であり、沸騰キシレン不溶分は0wt%であった。また、p-(3-ブテニル) スチレン単位の含有量は0.5wt%であった。さらに、一段目、二段目で生成した共重合体のGPC測定の結果、一段目共重合体のMwは169000であり、二段目共重合体のMwは286000であった。図2に一段目及び二段目共重合体のそれぞれのGPC曲線を示す。二段目のGPC曲線において、一段目に相当する部分のショルダーピークは存在しなかった。また、共重合体には、アイソタクチックポリプロピレンに基づく163℃の融点がDSC測定の結果から明らかとなった。

#### 【0064】実施例3

- 実施例1(3)において、p-(3-ブテニル) スチレンの代わりにビニルノルボルネン20ミリモルを用い、かつトリイソブチルアルミニウムを2ミリモル、重合時間を20分とした以外は、実施例1(3)と同様にして共重合を実施した。この際、エチレンの導入により発熱し、流量計から求めたエチレンの反応量は10.5gであった。反応終了後、脱圧し、実施例1(1)で調製した

27

チタン触媒0.02ミリモルを添加した。この際、トリイソブチルアルミニウムは、第一段目の重合で使用したものをそのまま用いるため、新たに添加しなかった。さらに、90℃まで昇温したのち、水を2 kg/cm<sup>2</sup> G導入し、さらにエチレンを7 kg/cm<sup>2</sup> Gで10分間導入しつづけた。この際、反応温度は125℃まで上昇した。重合終了後、冷却、脱圧して、メタノール再沈によりポリマーを回収した。ポリマー収量は31.2 gであった。

【0065】メタノール層のガスクロマトグラフィーによる分析の結果、未反応のビニルノルボルネンは10.1ミリモルであり、これから求めたビニルノルボルネン単位の共重合体中の含有量は3.8wt%であった。この共重合体のMIは1.2 g/10分であり、沸騰キシレン不溶分は0wt%であった。また、該共重合体のMwは107000であった。図3に該共重合体のGPC曲線を示す。このGPC曲線は単分散であり、ショルダーは存在せず、またピークは1個であった。

#### 【0066】実施例4

##### (1) メチルアルミノキサンの調製

アルゴン置換した内容積500ミリリットルのガラス製容器に、トルエン200ミリリットル、硫酸銅5水塩(CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O) 17.7 g (71ミリモル) 及びトリメチルアルミニウム24ミリリットル(250ミリモル)を入れ、40℃で8時間反応させた。その後、固体成分を除去して得られた溶液から、さらにトルエンを減圧留去して触媒生成物6.7 gを得た。このものの凝固点降下法により測定した分子量は610であった。また、特開昭62-325391号公報に基づく、<sup>1</sup>H-NMR測定による高磁場成分、すなわち室温下トルエン溶液中でそのプロトン核磁気共鳴スペクトルを観測すると(A1-CH<sub>3</sub>)結合に基づくメチルプロトンシグナルはテトラメチルシラン基準において1.0~-0.5 ppmの範囲にみられる。テトラメチルシランのプロトンシグナルは(0 ppm)がA1-CH<sub>3</sub>結合に基づくメチルプロトンに基づく観測領域にあるため、このA1-CH<sub>3</sub>結合に基づくメチルプロトンシグナルをテトラメチルシラン基準におけるトルエンのメチルプロトンシグナ

28

ル2.35 ppmを基準にして測定し、高磁場成分(すなわち、0.1~0.5 ppm)と他の磁場成分(すなわち、1.0~-0.1 ppm)とに分けたときに、該高磁場成分が全体の43%であった。

##### 【0067】(2) グラフト共重合体の製造

実施例1(3)において、実施例1(2)で調製した硼素化合物に変えて、上記(1)で調製したメチルアルミノキサン1.5ミリモル用い、トリイソブチルアルミニウムを0.5ミリモル用いたこと以外は、実施例1(3)と同様に共重合を実施した。その後、実施例1(4)において、さらにトリイソブチルアルミニウム4ミリモル添加したこと以外は、実施例1(4)と同様にグラフト共重合を実施した。得られたグラフト共重合体は125 gであった。

##### 【0068】実施例5

実施例1(1)で調製したチタン触媒成分0.01ミリモル、トリエチルアルミニウム0.5ミリモルを触媒成分とし、その他の共重合条件は実施例1(3)と同様に行った。さらに、実施例1(4)において、触媒成分として、チタン触媒成分15マイクロモルに代えてジエチルアルミニウムモノクロリド(DEAC)4ミリモルを添加し、その他は、同一条件でグラフト共重合を実施した。得られたグラフト共重合体は145 gであった。

##### 【0069】

【発明の効果】本発明によると、立体規則性、共重合反応性、共重合組成の制御が極めて容易であって、各種構造のオレフィン系グラフト共重合体を極めて効率よく製造することができる。本発明のオレフィン系グラフト共重合体は、熱可塑性エラストマー、ポリオレフィン系相溶化剤、成形性や機械的、光学的、熱的性質を高度に改良したポリオレフィンなどとして有用である。

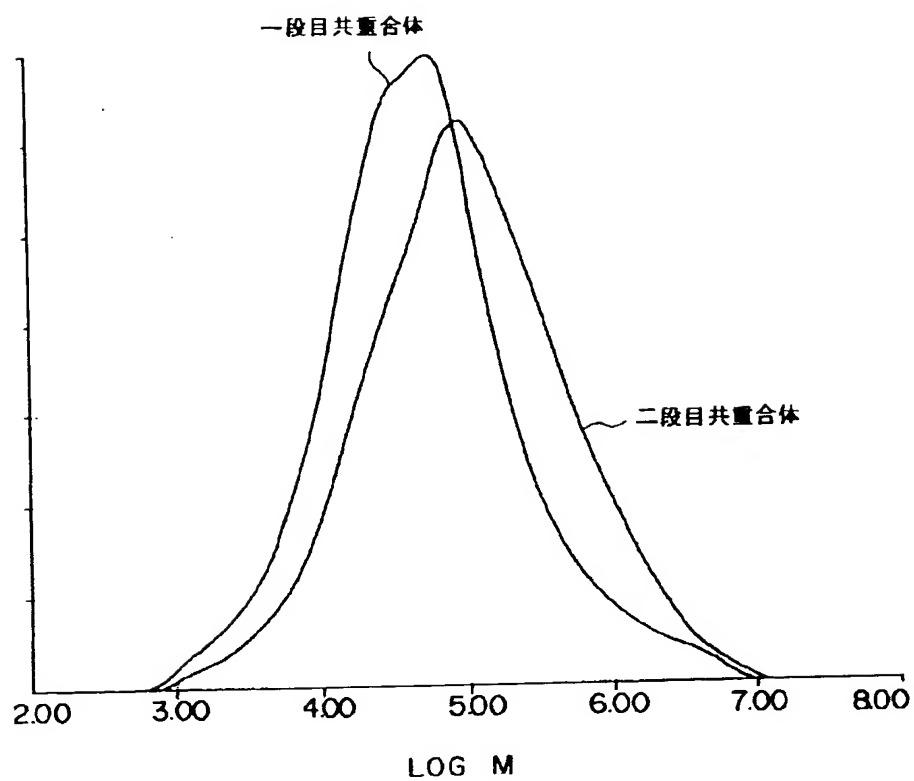
##### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1における一段目共重合体及び二段目共重合体のGPC曲線である。

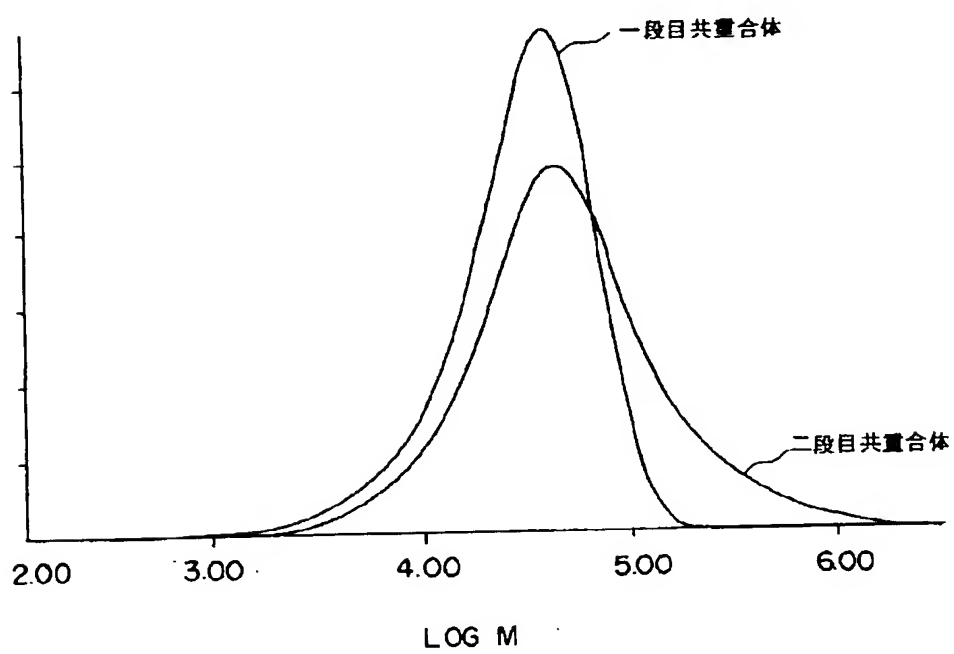
【図2】実施例2における一段目共重合体及び二段目共重合体のGPC曲線である。

【図3】実施例3における二段目共重合体のGPC曲線である。

【図1】



【図2】



【図3】

